

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319527

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16
C07C 69/94
C08F 2/44
C08J 7/12
C09K 19/38
G02B 5/30

(21)Application number : 11-128078

(22)Date of filing : 10.05.1999

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(72)Inventor : IZUMI KIYOUKO
NAKANO SHUSAKU
YOSHIOKA MASAHIRO
NAKANISHI SADAHIRO
MOCHIZUKI SHU

(54) UNSATURATED ALICYCLIC COMPOUND, ADDITION-BASED LIQUID CRYSTAL POLYMER AND PRODUCTION OF ORIENTED FILM OF LIQUID CRYSTAL POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an addition-based liquid crystal polymer capable of applying a coating method of a liquid polymer solution, therefor effectively producing large-area products, also crosslinking at a practically troubleless conditions and forming an oriented film excellent in heat resistance, to obtain a polymerizable compound for the liquid crystal polymer and to provide a method for the oriented film of the liquid crystal polymer.

SOLUTION: This liquid crystal polymer has a structure represented by the formula shown below having unsaturated alicyclic groups at the both ends and is obtained by using a polymerizable unsaturated aliphatic compound as a crosslinking agent. Formula: $Q1-(CH_2)n1-A-(CH_2)n2-Q2$ (Q1 and Q2 are each an organic group including an unsaturated aliphatic group and may be the same or different each other; n1 and n2 are each a 0-5 integer and may be the same or different; A is an organic group including an aromatic ring).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

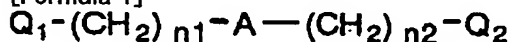
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A partial saturation alicyclic compound which has a partial saturation alicyclic radical in both ends expressed with a formula (** 1).

[Formula 1]

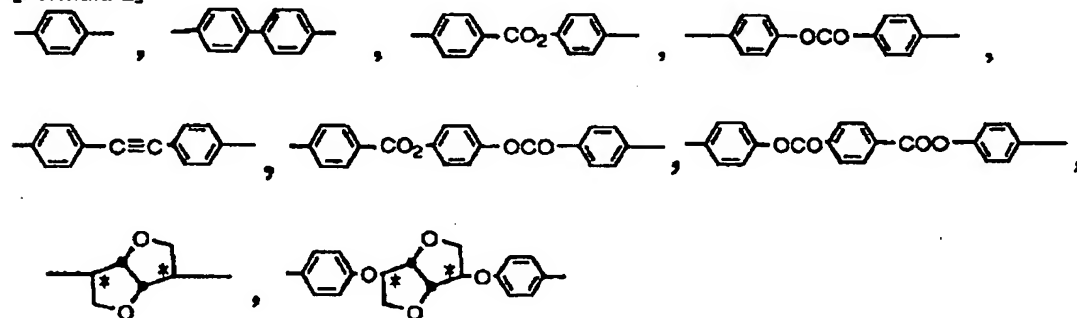


(By the organic radical containing a partial saturation alicyclic radical, even if Q1 and Q2 are the same respectively, they may be different, for the integer of 0-5, even if n1 and n2 are the same respectively, they may be different, and A is an organic radical containing a ring.)

[Claim 2] A partial saturation alicyclic compound according to claim 1 by which said organic radical A is expressed with formula-D1-B-D2-

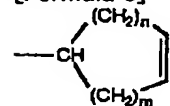
(or [that D1 and D2 are chosen from -COO-, -O-, -OCO-, -CO-, and -(CH2) k- (integer of k:0-6) / same] — or it is a different radical and B is an organic radical chosen from a group expressed with (** 2).)

[Formula 2]



[Claim 3] A partial saturation alicyclic compound according to claim 1 or 2 by which said organic radicals Q1 and Q2 are expressed with formula-E-F. (E is a radical chosen from -COO-, -O-, -OCO-, -CO-, and -(CH2) i- (integer of i:0-6), and F is an organic radical expressed with a formula (** 3).)

[Formula 3]



(Integer with which n and m fill $0 \leq n+m \leq 10$)

[Claim 4] An addition system liquid crystal polymer by which a partial saturation alicyclic compound according to claim 1 to 3 was added by liquid crystal polymer and which shows cross-linking.

[Claim 5] An addition system liquid crystal polymer according to claim 4 which is that in which said liquid crystal polymer has a carbon carbon double bond.

[Claim 6] An addition system liquid crystal polymer according to claim 4 or 5 said whose liquid crystal polymer is what shows cholesteric nature.

[Claim 7] A manufacture method of a liquid crystal polymer oriented film characterized by carrying out bridge formation processing after using as an oriented film an addition system liquid crystal polymer which shows cross-linking according to claim 4 to 6.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319527

(P2000-319527A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テリト* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	2 H 0 4 9
C 0 7 C 69/94		C 0 7 C 69/94	4 F 0 7 3
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 H 0 0 6
C 0 8 J 7/12		C 0 8 J 7/12	Z 4 H 0 2 7
C 0 9 K 19/38		C 0 9 K 19/38	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-128078

(22) 出願日 平成11年5月10日 (1999. 5. 10)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 泉 今日子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 中野 秀作

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和脂環式化合物、添加系液晶ポリマー及び液晶ポリマー配向フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶ポリマー溶液の塗布方式を適用でき、従って大面積体も容易に効率よく製造できて、しかも実用上問題のない条件で架橋を行うことができ、耐熱性に優れた配向フィルムを形成しうる添加系液晶ポリマー、その添加系液晶ポリマーに使用する重合性化合物、並びにその添加系液晶ポリマー配向フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 両末端に不飽和脂環式基を有する下記式にて表される構造を有し、重合性の有る不飽和脂環式化合物を架橋剤として使用する。

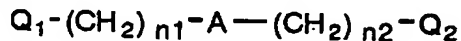


(Q1、Q2は不飽和脂環式基を含む有機基でそれぞれ同じでも違っていてもよく、n1、n2は0～5の整数でそれぞれ同じでも違っていてもよく、Aは芳香環を含む有機基である。)

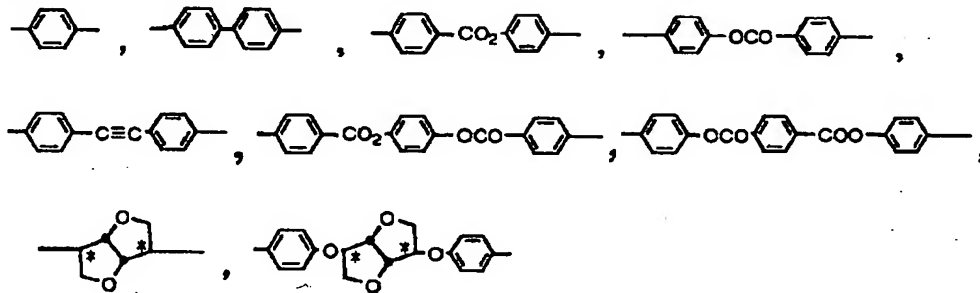
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(化1)にて表される両末端に不飽和脂環式基を有する不飽和脂環式化合物。

【化1】



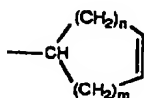
(Q_1 、 Q_2 は不飽和脂環式基を含む有機基でそれぞれ同じでも違っていてもよく、 n_1 、 n_2 は0~5の整数でそれぞれ同じでも違っていてもよく、 A は芳香環を含む有機基である。)



【請求項3】 前記有機基 Q_1 、 Q_2 が式
—E—F

にて表される請求項1又は2に記載の不飽和脂環式化合物。(Eは—COO—、—O—、—OCO—、—CO—、—(CH₂)_i—(i :0~6の整数)から選択される基であり、Fは式(化3)にて表される有機基である。)

【化3】



(n 、 m は $0 \leq n+m \leq 10$ を満たす整数)

【請求項4】 液晶ポリマーに請求項1~3のいずれかに記載の不飽和脂環式化合物が添加された、架橋性を示す添加系液晶ポリマー。

【請求項5】 前記液晶ポリマーが炭素炭素二重結合を有するものである請求項4に記載の添加系液晶ポリマー。

【請求項6】 前記液晶ポリマーがコレステリック性を示すものである請求項4又は5に記載の添加系液晶ポリマー。

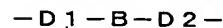
【請求項7】 請求項4~6のいずれかに記載の架橋性を示す添加系液晶ポリマーを配向フィルムとした後、架橋処理することとを特徴とする液晶ポリマー配向フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶ポリマーをその液晶性を維持したまま架橋することができる架橋剤とし

【請求項2】 前記有機基 A が式



にて表される請求項1に記載の不飽和脂環式化合物。

(D_1 、 D_2 は—COO—、—O—、—OCO—、—CO—、—(CH₂)_k—

(k :0~6の整数)から選択される同じか又は異なる基であり、 B は(化2)にて表される群から選択される有機基である。)

【化2】

て使用する、着色等の問題のない両末端に不飽和脂環式基を有する不飽和脂環式化合物、およびそれを用いた架橋性を示す添加系液晶ポリマー、ならびにその添加系液晶ポリマーを配向架橋処理してなる耐熱性に優れた、光学フィルム等に有用なモノドメイン液晶ポリマー配向フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ポリマーの配向フィルムからなる種々の光学フィルムが提案されており、液晶表示装置等への適用が期待されている。しかしながら、従来の光学フィルムは、液晶ポリマーの溶液を配向膜状に塗布して乾燥後、ガラス転移温度以上に加熱し、次いで冷却して形成されたものであるために、その耐熱性は使用する液晶ポリマーのガラス転移温度に依存し、十分な耐熱性が得られないという問題点があった。すなわち前記の従来の液晶ポリマーからなる配向フィルムは、応力が作用しない場合には等方相転移温度以下でその配向状態を維持するが、応力が作用した場合にはガラス転移温度付近で配向が崩れて光学特性が変化する。

【0003】従って、例えば液晶表示装置等において、液晶ポリマーの配向フィルムを粘着層を介し偏光板や位相差板等と共に接着した場合、実用形態における使用条件下での温度変化等による寸法変化等によって配向フィルムに応力が発生し、表示装置の光学特性が変化する、液晶表示装置として問題を生じる。

【0004】液晶表示装置等においては、通常、液晶ポリマーの配向フィルムは上記のように粘着層を介し偏光板や位相差板等と接着して使用されるため、実用形態では液晶ポリマーの配向フィルムにおける応力の発生が常態であるといえる。ちなみに偏光板の温度変化による寸

法変化が起こる場合、粘着層を介して接着された液晶ポリマー配向フィルムには収縮応力が発生する。

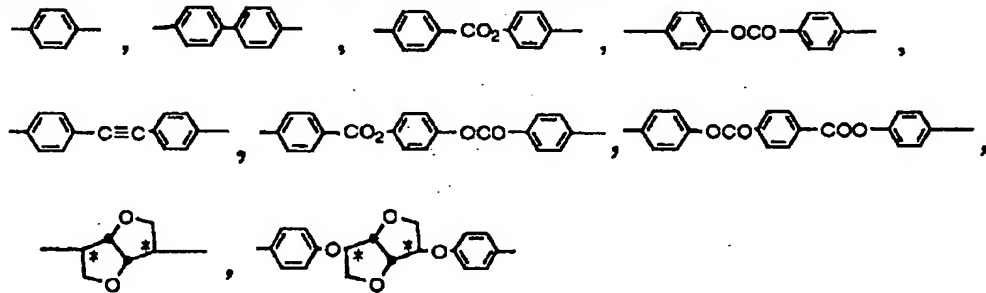
【0005】液晶ポリマー配向フィルムにおける耐熱性の向上対策としては、ガラス転移温度の高い液晶ポリマーの使用が考えられるが、その場合には配向フィルムの形成温度も高くなり、配向膜やその支持基材に要求される耐熱温度も高くなって使用可能基材が制約され、また支持基材自体が高価になるなど経済性などの点でも不利となる。

【0006】液晶ポリマー配向フィルムの耐熱性を向上する方法として、側鎖末端にアクリロイル基等の架橋基を有するコレステリック液晶ポリマーを使用し、開始剤のみにて架橋し、配向フィルムの耐熱性の向上を行う方法もある。しかし、この技術は、紫外線などの放射線照射量を多くし、かつ同時に液晶が流動性を増すように高温で加熱することを必要とし、実用上使用しにくいという問題を有する。

【0007】また低分子の重合性液晶化合物からなる流動層を2枚の基板間に介在させて紫外線照射等により重合処理して液晶ポリマー配向フィルムとする方法もある。しかし、この技術には、耐熱性の向上を図ることは可能という効果はあるが、製造効率に劣るという問題点があり、さらに低分子の重合性液晶化合物を紫外線照射等により重合処理する方法には、大面積体を製造しにくい等の問題点もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶ポリマー溶液の塗布方式を適用でき、従って大面積体も容易に効率よく製造でき、しかも実用上問題のない条件で架橋を行うことができ、耐熱性に優れた配向フィルムを形成しうる添加系液晶ポリマー、その添加系液晶ポリマーに使用する架橋剤としての重合性化合物、並びにその添



また、(化4)にて表された不飽和脂環式化合物においては、前記有機基Q1、Q2が式

—E—F

にて表されるものであることが好ましい。ここに、Eは—COO—、—O—、—OCO—、—CO—、—(CH₂)_i—(i:0~6の整数)から選択される基であり、Fは式(化6)にて表される有機基である。

【0013】

加系液晶ポリマー配向フィルムの製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(化4)にて表される両末端に不飽和脂環式基を有する不飽和脂環式化合物に関するものである。

【0010】

【化4】



(Q1、Q2は不飽和脂環式基を含む有機基でそれぞれ同じでも違っていてもよく、n1、n2は0~5の整数でそれぞれ同じでも違っていてもよく、Aは芳香環を含む有機基である。)

上述の(化4)にて表される化合物は、架橋し易く、添加系液晶ポリマーに架橋剤として添加して架橋した場合に、液晶ポリマーの液晶性に影響を与えることなく、また他の実用的な問題を起こさない条件で架橋することができる。

【0011】(化4)にて表される不飽和脂環式化合物においては、前記有機基Aが次式

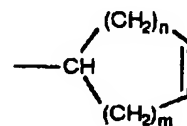
—D1—B—D2—

にて表されるものであることが好ましい。ここに、D1、D2は—COO—、—O—、—OCO—、—CO—、—(CH₂)_k—(k:0~6の整数)から選択される同じか又は異なる基であり、Bは(化5)にて表される群から選択される有機基であり、フェノール、4,4'-ビフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、イソソルビド等を用いてエステル化反応、エーテル化反応等により形成される。

【0012】

【化5】

【化6】



(n、mは0≤n+m≤10を満たす整数)

本発明は、架橋性を示す添加系液晶ポリマーであって、

液晶ポリマーに請求項1～3のいずれかに記載の不飽和脂環式化合物が添加されていることを特徴とするものである。

【0014】本発明の不飽和脂環式化合物を架橋剤として使用することによって、特にガラス転移温度の高い液晶ポリマーを使用することなく液晶ポリマー配向フィルムの耐熱性を高めることができる。従って、基材に要求される耐熱性のレベルが低くなると共に選択範囲も広がる。しかも液晶ポリマーを溶液状態で塗布することができるために大面積体も容易にかつ効率よく製造することができる。

【0015】上述の架橋性を示す添加系液晶ポリマーにおいて使用する前記液晶ポリマーは、炭素炭素二重結合を有するものであることが好ましい。

【0016】炭素炭素二重結合の存在によって、上記の架橋剤との組合せによって液晶ポリマーを配向状態で架橋することができ、耐熱性が改善される。

【0017】上記添加系液晶ポリマーにおいて使用する前記液晶ポリマーは、コレステリック性を示すものであってもよい。

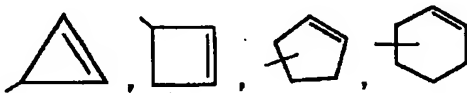
【0018】本発明の液晶ポリマー配向フィルムの製造方法は、請求項4～6のいずれかに記載の架橋性を示す添加系液晶ポリマーを配向フィルムとした後、架橋処理することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明における液晶ポリマーの架橋剤である式(化4)にて表される化合物において、両末端の不飽和脂環式基は、下記(化7)に例示された有機基から選択される基であることが特に好ましい。

【0020】

【化7】



なお、式

—E—F—

にて表わされる末端部を形成する化合物は市販の不飽和脂環化合物をそのまま使用することも可能であり、またジオールなどとエーテル化するなどして適宜なスペーサーとなるべき基を導入した上で使用することもできる。かかる末端部を有する化合物は、有機基Aを有する化合物とエーテル化、エステル化など適当な反応を行うことで目的の両末端に不飽和脂環式基を有する不飽和脂環式化合物（以下、単に両末端不飽和脂環式化合物という場合も有る。）を合成することができる。

【0021】両末端不飽和脂環式化合物を介した架橋処理の対象となる液晶ポリマー、すなわち両末端不飽和脂

環式低分子化合物を含有して架橋性を示す液晶ポリマーについては、サーモトロピックで液晶化温度範囲において配向膜を介して配向状態を形成してモノドメイン化するものであれば限定なく使用可能であるが、ポリマー分子構造中に炭素炭素二重結合を有するものが好ましい。従って、例えば液晶配向性を付与する共役性のパラ置換環状化合物等からなる直線原子団（メソゲン）をポリマーの主鎖や側鎖に有する主鎖型や側鎖型などの種々の構造を有する適宜な液晶ポリマーを用いてよいし、好ましくはその構造中に炭素炭素二重結合を有するものが特に好ましく用いうる。炭素炭素二重結合を有する基としては、特にアクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基、ビニルエーテル基が特に好ましい。

【0022】ちなみに前記の主鎖型液晶ポリマーの例としては、屈曲性を付与するスペーサー部を必要に応じ介してパラ置換環状化合物等からなるメソゲンを結合した構造を有する、例えばポリエステル系、ポリカーボネート系やポリエステルイミド系などのポリマーが例示される。また側鎖型液晶ポリマーの例としては、ポリアクリレートやポリメタクリレート、ポリシロキサンやポリマロネート等を主鎖骨格とし、側鎖としてスペーサー部を必要に応じて介してパラ置換環状化合物等からなるメソゲンを有するものが例示される。

【0023】前記において液晶性を付与するパラ置換環状化合物としては、例えばアゾメチン型、アゾ型、アゾキシ型、エステル型、ビフェニル型、フェニルシクロヘキサン型、ビシクロヘキサン型の如きパラ置換芳香族単位、パラ置換シクロヘキシル環単位などを有するものが例示される。パラ置換環状化合物におけるパラ位における末端置換基は、例えばシアノ基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基などの適宜のものであってよい。

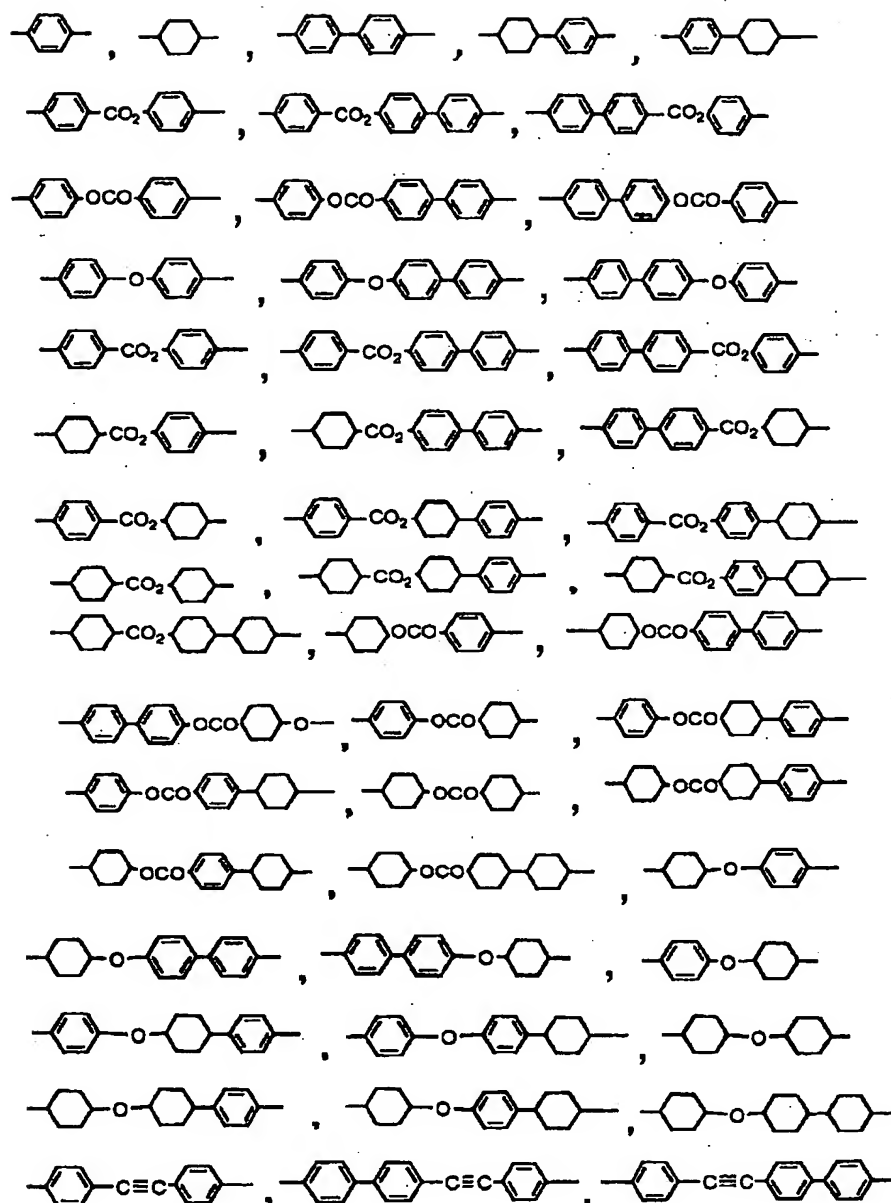
【0024】またスペーサー部としては、例えばポリメチレン鎖—(CH₂)_n—やポリオキシメチレン鎖—(CH₂CH₂O)_m—などが例示される。スペーサー部を形成する構造単位の繰返し数は、メソゲン部の化学構造等により適宜に決定され、一般にはポリメチレン鎖の場合には上記nが0～20、特に好ましくは2～12、ポリオキシメチレン鎖の場合には上記mが0～10、特に好ましくは1～3である。

【0025】一方、コレステリック配向型の液晶ポリマーは、例えば上記したネマチック配向型の液晶ポリマーの主鎖中や側鎖末端等に光学活性部を導入する方式などにより得ることができる。その光学活性構造としては、不斉炭素を有するものなどが用いられ、その例としては下記の式(化8)で表わされるものなどが例示される。

【0026】

【化8】

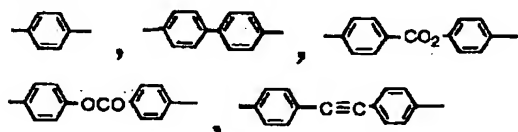




上記の(化9)に例示されるメソゲンのなかでも、(化10)に示されるメソゲンの使用が特に好ましい。

【0031】

【化10】



液晶ポリマーの重量分子量は、過少では製膜性に乏しくなり、過多では液晶としての配向性、特にラビング配向膜によるモドメイン化に乏しくなって均一な配向状態が形成しにくくなる。従って、重量平均分子量に基づき2000(2k)~100k、就中2500~50kで

あることが好ましい。

【0032】液晶ポリマーに配合する両末端不飽和脂環式化合物の量は、架橋不足による耐熱性向上不足等を防止する点や、配合過多による析出、または液晶ポリマーの液晶化温度範囲の縮小や配向性の低下などを防止する点などを考慮すると、液晶ポリマー100重量部に対して1~70重量部、特に2~30重量部であることが好ましい。

【0033】前記の添加系液晶ポリマー溶液の調製に際して用いる溶媒としては、両末端不飽和脂環式化合物と液晶ポリマーを溶解しうる適宜なものを用いることができ、特に限定はない。その例としては1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン、シクロヘキサノン、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジメチルアセ

トアミド等から選択される1種以上を使用した単独溶媒や混合溶媒があげられる。

【0034】液晶ポリマー混合物溶液の展開によるフィルム形成は、たとえばその溶液をスピコート法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延製膜法等の適宜な方法で薄膜展開し、それを乾燥処理して溶媒を除去する方法などによりおこなうことができる。

【0035】液晶ポリマーの配向処理面としては、例えば低分子液晶化合物の配向処理に使用される公知のものを用いることができる。その例としては基材上にポリイミドやポリビニルアルコール等からなる薄膜を形成してそれをレーヨン布等でラビング処理した面、酸化けい素等を斜方蒸着した面、あるいは延伸フィルム面などが例示される。基材としては、液晶ポリマーを配向させるための加熱処理に耐える、例えばガラス板、ポリマーシート、位相差板、偏光板等の適宜のものを使用することができる。

【0036】液晶ポリマー混合物の展開層を配向させるための加熱処理は、液晶ポリマーのガラス転移点から等方相を呈する熔融状態までの温度範囲に加熱することにより行うことができる。なお配向状態を固定化するための冷却条件については特に限定はなく、通例前記の加熱処理を300℃以下で行うことから、室温での自然冷却方式が一般に用いられる。

【0037】配向処理を終えた展開層は、架橋処理することによって、配向架橋物とすることができる。架橋方法としては、加熱、電子線照射、紫外線照射等の公知の方法が限定なく使用可能であるが、電子線照射による架橋が最も好ましい。電子線の照射量は、使用する液晶ポリマーや架橋剤等の系に応じて適宜決めることができる。照射量が多すぎると液晶ポリマーが崩壊するので、おおむね1~200Mradであることが好ましい。また照射に際しては、酸素阻害による影響を回避するため減圧下や無酸素下等で行うことが好ましい。

【0038】本発明の配向フィルムは、適宜な基材上に配向処理した液晶ポリマー層を有する形態や、配向処理した液晶ポリマー層の単独層からなるフィルム形態などの適宜な形態を有するものであってよい。液晶ポリマーの単独層からなるフィルムは配向処理面よりの剥離物として得ることができるが、その剥離回収には、長鎖アルキル基等からなる剥離性側鎖を有するラビング膜形成剤を用いる方式や、炭素数8~18のアルキル鎖を有するシラン化合物を表面に結合修飾させたガラス板に配向処理面を形成する方式などの適宜な方式を必要に応じて適用することができる。

【0039】一方、基材との複層物からなる配向フィルムとする場合、その基材としては、プラスチックフィルム、ガラス板、あるいはポリマーシート、位相差板等の延伸フィルム、偏光板の如き光学フィルムなど適宜のものを用いる。前記のプラスチックフィルムとしては例えばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどの延伸フィルムを形成することもある光学的に透明な適宜なプラスチックからなるものを用いる。なお、基材としては、ガラス板やトリアセチルセルロースフィルムの如く複屈折による位相差が可及的に小さいものが特に望ましい。

【0040】なお配向架橋処理した液晶ポリマー層の厚さは、使用目的に応じた光学特性などにより適宜に決定しうが、一般には柔軟性等の点より100μm以下、より好ましくは50μm、特に好ましくは1~30μmである。

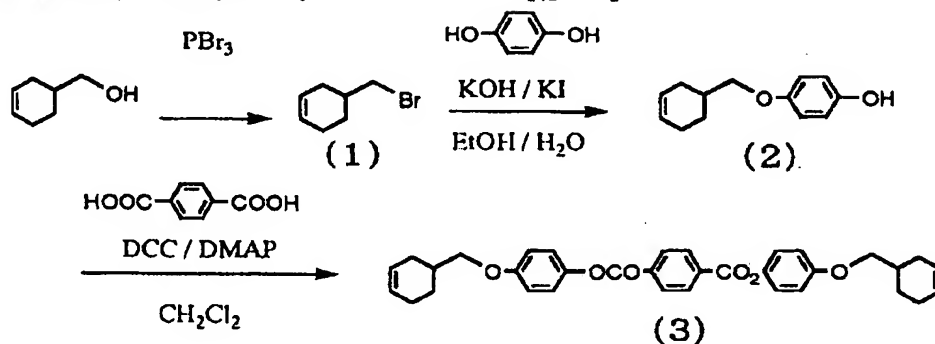
【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) この実施例における合成反応は、式(化11)に示した。

【0042】

【化11】



1 L三口フラスコ中、3-シクロヘキセン-1-メタノール200g (1.79mol)を食塩入り氷浴で冷却している所へ(-8℃)、三臭化りん72.5ml (0.69mol)を2時間かけて滴下した。滴下終了

後、氷浴は除去して室温で終夜攪拌した。その後、再度反応器を氷浴で冷却し、水流サッカーで引いて、系内を陰圧にしながらか水200mlを滴下した。滴下終了後、そのまま1.5時間攪拌し、反応物を水600ml中にあ

け、これをジエチルエーテルを各々1.5L、1.0L使用して2回抽出した。その後、硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を留去した。精製は減圧蒸留で行った。減圧蒸留の条件は52℃～57℃(399Pa)であり、目的化合物である3-シクロヘキセンプロモメタン(1)の収量は53.1g、化学純度(ガスクロ)は92%であった。

【0043】1L三口フラスコ中、水酸化カリウム25.0gをエタノール(EtOH)200ml、水40mlに溶解したところへ、ハイドロキノン17.3g(157mmol)、並びによう化カリウムを触媒量添加して、溶解した。次いで反応液を加熱して還流しながら(79℃)激しく攪拌している所へ、上記の反応にて得た3-シクロヘキセンプロモメタン(1)25.0g(143mmol)のエタノール30ml希釈液を10分で滴下した。その後、1昼夜還流を続けた。ついで析出した結晶をろ別し、ろ液よりエタノールを留去した。そこへ、水400mlを添加して、12N-HClでpHを3～4に調製し、塩化メチレン500mlで抽出した。この有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水(各500ml)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。精製はシリカゲルカラム

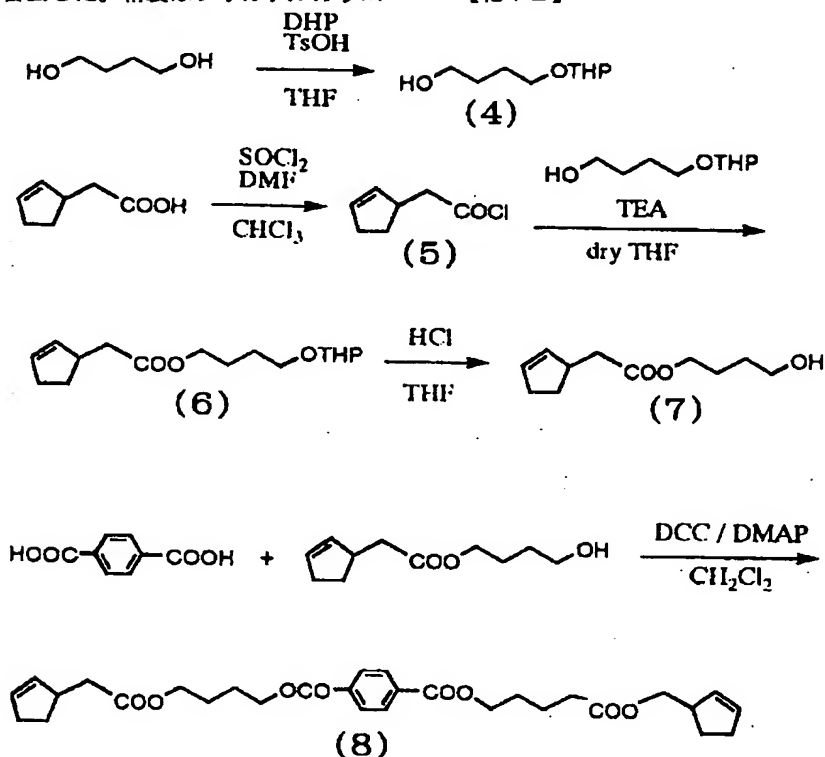
クロマトで行い(塩化メチレン:ジエチルエーテル=20:1)、片側エーテル置換フェノール(2)11.9g(化学純度:>99%)を得た。

【0044】500ml三口フラスコ中、上述の片側エーテル置換フェノール(2)11.0g(53.9mmol)、テレフタル酸4.48g(27.0mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)触媒量、塩化メチレン250mlを室温攪拌している所へ、ジシクロヘキシルカルボジミド(DCC)11.3g(55.0mmol)塩化メチレン50ml溶解液を少量ずつ添加した。2時間攪拌した後、析出したDCCウレアをろ別し、ろ液を塩化メチレンで500mlに希釈して、0.5N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水(各500ml)で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。精製は再結晶で行い(イソプロパノール/トルエン)、両末端ジシクロヘキセン化合物(3)を7.42g(化学純度:>98%)を得た。

【0045】(実施例2)この実施例における合成反応は、式(化12)に示した。

【0046】

【化12】



1, 4-ブタンジオール50.0g(556mmol)、p-トルエンスルホン酸(TsOH)10.0g、テトラヒドロフラン(THF)500mlを氷浴上で攪拌している所へ、2, 3-ジヒドロ-2H-ピラン(DHP)46.6g(556mmol)を滴下した。

そのまま終夜攪拌した後、反応液中のTHFを約5分の4ほど留去した後、ジエチルエーテル1.0Lを添加して抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水(各1.0L)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ついで溶媒を留去し、精製はシリカゲルカラムクロ

マトで行い（ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）、片側テトラヒドロピラニル（THP）保護ブタンジオール（4）43.5g（化学純度：>95%）を得た。

【0047】2-シクロペンテン-1-酢酸30.0g（238mmol）をクロロホルム300ml、触媒量のジメチルホルムアミド（DMF）とともに攪拌し、内部をアルゴンパージした。そこへ塩化チオニル17.4ml（238mmol）をゆっくり滴下し、滴下終了後、約40℃で3時間攪拌した。ついで、未反応の塩化チオニル、溶媒を留去して、酸クロライド（5）を乾燥THF50mlを使用して2度洗浄した。それから、酸クロライド（5）を乾燥THF100mlに溶解して、片側THP保護ブタンジオール（4）41.4g（238mmol）、トリエチルアミン36.5ml（262mmol）、ジメチルアミノピリジン触媒量、乾燥THF400mlを室温で攪拌している所へ、ゆっくりと滴下した。2時間攪拌後、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ別し、THFを5分の4ほど留去して、残留液をクロロホルム1.0Lで抽出し、抽出液を0.5N-HCl水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水（各1.0L）で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。精製はシリカゲルカラムクロマトで行い（塩化メチレン）、末端シクロペンテニル-THP保護物（6）30.5g（化学純度：>97%）を得た。

【0048】末端シクロペンテニル-THP保護物（6）30.0g（106mmol）をTHF300ml中で還流している所へ、12N-HCl5mlを添加し、そのまま2時間攪拌した。その後、反応液より溶媒を5分の4ほど留去して、残留液を塩化メチレン500mlで抽出し、抽出液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水（各500ml）で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して末端シクロペンテニルアルコール体（7）15.8gを化学純度>95%で得た。

【0049】500ml三つ口フラスコ中、末端シクロペンテニルアルコール体（7）15.5g（78.3mmol）、テレフタル酸6.50g（39.1mmol）、ジメチルアミノピリジン（DMAP）触媒量、塩化メチレン250mlを室温攪拌している所へ、塩化メチレン100mlで溶解したDCC16.1g（78.3mmol）を少量ずつ添加した。2時間攪拌した後、析出したDCCウレアをろ別し、ろ液を塩化メチレンで500mlに希釈した後、0.5N-HCl、飽和

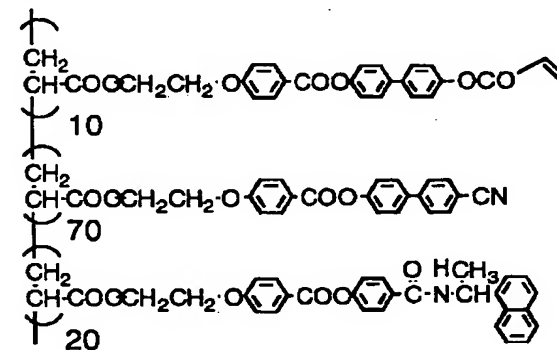
炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水（各500ml）で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。精製は再結晶で行い（イソプロパノール）、両末端ジシクロペンテン化合物（8）を9.80g（化学純度：>99%）を得た。

【0050】（実施例3）下記の式（化13）に示した化学構造を有する液晶ポリマーをシクロヘキサノンに溶解して26重量%の溶液とし、この溶液に実施例1で得た両末端ジシクロヘキセン化合物（3）を液晶ポリマー100重量部に対して10重量部の割合で加えた溶液を調製した。

【0051】次に前記の溶液を延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にワイヤーバーにて塗布して、162℃で2分加熱して配向処理し、室温にて放冷した後、電子線を100Mrad照射して配向架橋処理された配向フィルムを得た。

【0052】

【化13】

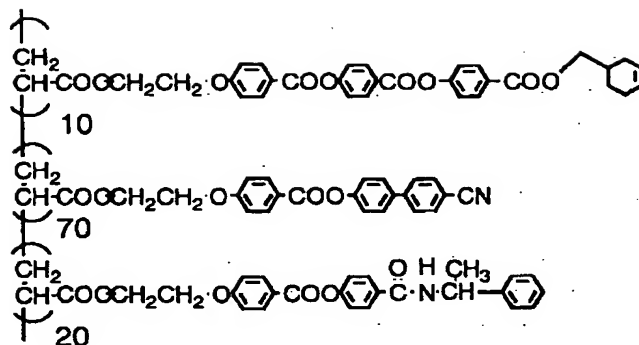


（実施例4）実施例1で合成したジシクロヘキセニル体に代えて、実施例2で合成した両末端ジシクロペンテン化合物（8）を用いた他は実施例3に準じて配向フィルムを得た。

【0053】（実施例5）下記式（化14）に示した化学構造を有する液晶ポリマーをシクロヘキサノンに溶解して26重量%の溶液とし、それに実施例1で得た両末端ジシクロヘキセン化合物（3）をポリマー100重量部に対して10重量部の割合で加えた溶液を調製した。次に前記の溶液を延伸PET上にワイヤーバーにて塗布して、162℃で2分加熱して配向処理し室温にて放冷した後、電子線を120Mrad照射して配向架橋処理された配向フィルムを得た。

【0054】

【化14】



(実施例6) 実施例1で合成した両末端ジシクロヘキセン化合物(3)に代えて、実施例2で合成した両末端両端ジシクロペンテン化合物(8)を用いた他は実施例5に準じて配向フィルムを得た。

【0055】(比較例1) 実施例1において使用した前記式(化13)に示した化学構造を有する液晶ポリマーをシクロヘキサノンに溶解して26重量%の溶液とし、延伸PET上にワイヤーバーにて塗布して配向フィルムを得た。

【0056】(比較例2) 両末端ジシクロヘキセン化合物(3)を添加しない他は実施例3に準じて配向フィルムを得た。

【0057】(比較例3) 実施例2において使用した前記式(化14)に示した化学構造を有する液晶ポリマーをシクロヘキサノンに溶解して26重量%の溶液とし、延伸PET上にワイヤーバーにて塗布して配向フィルム

を得た。

【0058】(比較例4) 両末端ジシクロヘキセン化合物(3)を添加しない他は、実施例5に準じて配向フィルムを得た。

【0059】〔評価試験〕実施例、比較例で得た配向フィルムと偏光板(日東電工製、G1220DU)を厚さ20μmのアクリル系粘着剤層を介して接着し、それを種々の温度で1時間加熱して外観の変化を目視観察し、変化が認められない最高温度を耐熱温度として評価した。前記の結果を(表1)に示した。

【0060】表1の結果より、実施例の配向フィルムは架橋処理により耐熱温度が20℃程度向上していることがわかる。

【0061】

【表1】

	実施例				比較例			
	3	4	5	6	1	2	3	4
耐熱温度(℃)	100	95	95	90	70	80	70	75

【発明の効果】本発明によれば、液晶ポリマーを溶液化してそれを塗布乾燥し、ガラス転移温度以上に加熱後冷却する方式にて配向処理でき、かつその配向処理層を配向の乱れを生じることなく含有の両末端不飽和脂環式低分子化合物を介し、実用上問題のない条件で架橋処理し

て耐熱性を向上させることができる。したがって従来の液晶ポリマーに準じた低温で配向処理できる上に、耐熱性に優れる配向フィルムの大面積体も容易に効率よく製造することができる。また本発明による両末端不飽和脂環式低分子化合物は着色がほとんどない特徴も有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
G02B 5/30

識別記号

F I
G02B 5/30

テ-マコード(参考)
4J011

(72)発明者 吉岡 昌宏
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 中西 貞裕
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 望月 周

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA42 BB42 BC02
BC22
4F073 AA05 AA12 AA14 BA23 BA25
BA26 BA31 BA48 BB01
4H006 AA01 AB64 BJ20 BJ50 BP30
4H027 BA02 BA11 BE05 CA05
4J002 BG041 BG051 CF161 CG011
CM041 CP031 EA026 ED026
EE036 EH006 EH106 GP00
4J011 RA03 RA07 RA14 UA03 VA04
WA10